

蛍光XAFS法による堆積物中に含まれる硫黄の化学状態分析

東京大学大学院総合文化研究科 松尾基之・小豆川勝見

【はじめに】我々は干潟や海洋の堆積物を鉛直方向に採取し、堆積年代別に元素の化学状態の変化を分析することで、過去の環境変動の履歴を明らかにすることを目指している。例えば、堆積年代が10万年程度の遠洋性海洋堆積物を用いて、陸域での最終氷期と関連した更新世以降の海洋環境の復元を行った。その際、堆積物中に比較的多く含まれる元素で、化学環境の変化に応じて酸化還元されるFe, Mn, Sの挙動に着目した。特に硫黄は堆積物の硫酸還元に関与し、硫化鉄(FeS)ないし硫酸還元菌による二硫化鉄(FeS₂)を形成する。また、同様の手法を堆積年代が遙かに短い沿岸域堆積物に適用することで、人為的負荷の大きい海域での環境評価を高時間分解で行うことが可能になると考えている。本講演では、遠洋性海洋堆積物に含まれる硫黄の形態を堆積年代別に紹介するとともに、「死の海」と形容され生態系に大きな影響を与える沿岸域の貧酸素水塊の評価を目的として、貧酸素水塊直下にある堆積物中の硫黄の形態を解析した結果を紹介する。

【実験】遠洋性海洋堆積物は南太平洋 New Zealand 東方 chatham 諸島沖、水深4500mから採取されたコア長30cmの堆積物であり、採取時の攪乱は最小限に抑えられている。沿岸域の堆積物は東京湾で最も強い貧酸素水塊が発生する幕張沖浚渫窪地及びそこから数百m程度離れた平場より採取され、コア長はそれぞれ39cm, 12cmである。採取試料は堆積(鉛直)方向に1cm程度に切り分け、採取から測定までは大気による酸化を防ぐため保管袋を窒素置換後、冷蔵あるいは冷凍して保存して測定試料とした。硫黄のXANES測定はBL-9Aによる蛍光法で行い、濃度が希薄である試料(ca. <500ppm)については複数回測定を繰り返した。

【結果および考察】遠洋性海洋堆積物中の硫黄のXANESスペクトルを深度別にFig. 1に示す。すべての層(05-06, 14-15, 15-16, 29-30cm)でS²⁻の特徴である2.47keV付近のpre-edgeが存在していないことから、30cm層(堆積年代:107.6kyr)でも硫酸還元によるS²⁻の生成より海水中から供給されているSO₄²⁻の影響が強いことが示唆される。しかし2.49-2.50keV付近の領域では、堆積年代に応じて明らかにスペクトル形状が変化していることが確認された。この領域での変化はSのカウンターカチオンに起因することから、約10万年間のスケールでの初期続成作用をXANES測定によって明らかにすることができた。Fig. 2に貧酸素水塊直下(幕張沖浚渫窪地内)および平場(浚渫窪地外)の堆積物に含まれる硫黄のXANESスペクトルを示す。浚渫窪地内堆積物ではコア全体(00-03, 03-06, 24-27cm)でSO₄²⁻やSO₃²⁻と比較して相対的にS²⁻の存在比が極めて高い特徴がある。浚渫窪地から数百m程度離れた浚渫窪地外の試料(00-03, 03-06cm)と同様の比較をしても、浚渫窪地内の特異的な環境が明らかになった。浚渫窪地内では夏季に極めて強い貧酸素水塊が発生し、冬季には溶存酸素量が回復する季節的なサイクルが数十年間にわたって確認されているが、詳細に観察するとこのサイクルにも強弱があり、貧酸素水塊が発生しない時期も存在する。本研究で用

いた堆積物の堆積速度を考慮すると、浚渫窪地内の堆積物は数年単位の水質の影響を平均してその組成に反映していることが考えられることから、これらの結果をより詳しく考察することで、貧酸素水塊の発生サイクルの原因を今後解き明かすことができるかと期待される。

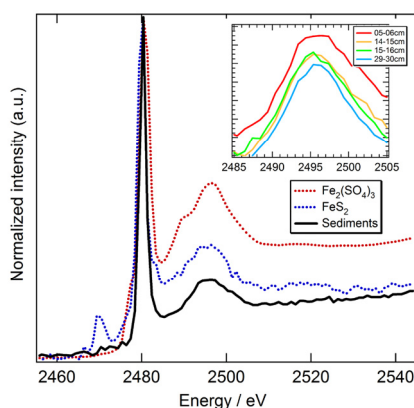


Fig. 1 Sulfur K-edge XANES spectra of pelagic sediments and standard reagents. Top right window indicates an enlarged drawing of sediment spectra from 2.485 to 2.505keV region.

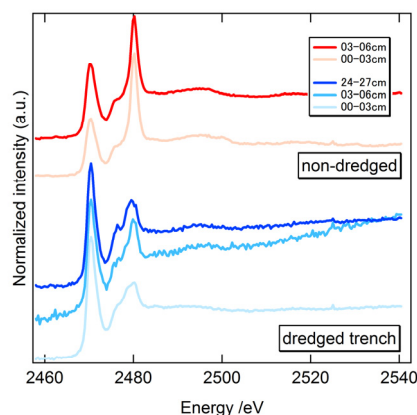


Fig. 2 Sulfur K-edge XANES spectra of sediments at the dredged trench and the non-dredged in Tokyo bay.